

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Hiroyuki YAMASAKI et al.

Application No.: Unassigned

Filing Date: March 4, 2004

Title: RESIN PARTICLES FOR TONER AND TONER PREPARED THEREWITH

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

Confirmation No.: Unassigned

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

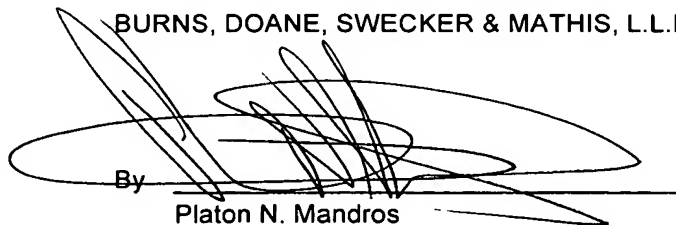
Patent Application No(s): 2003-335156

Filed: September 26, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By 

Platon N. Mandros

Registration No. 22,124

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: March 4, 2004



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 6 日
Date of Application:

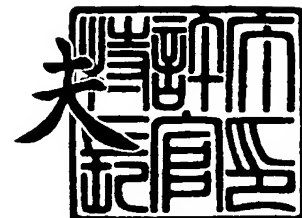
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 5 1 5 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 5 1 5 6]

出 願 人 ミノルタ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 191380
【提出日】 平成15年 9月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 山崎 博行
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 関口 良隆
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 野崎 千代志
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 安野 政裕
【特許出願人】
 【識別番号】 000006079
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル
 【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086405
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河宮 治
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103115
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 北原 康廣
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 163028
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0113154

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ミニエマルション重合法によって着色剤粒子を含有させたトナー用樹脂粒子。

【請求項 2】

ミニエマルション重合法によって帯電制御剤粒子を含有させたトナー用樹脂粒子。

【請求項 3】

芯材としての中心部および／または表面層としての外層を有する請求項 1 または 2 に記載のトナー用樹脂粒子。

【請求項 4】

着色剤粒子および帯電制御剤粒子を同時に含有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のトナー用樹脂粒子。

【請求項 5】

さらにワックスを含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のトナー用樹脂粒子。

【請求項 6】

着色剤粒子を平均分散粒径 200 nm 以下で含有するトナー。

【請求項 7】

シアン、マゼンタ、イエローまたはブラックの色彩を有する請求項 6 に記載のトナーであって、トナー付着量が 3.5 g/m^2 のときの透過濃度が、シアン、マゼンタまたはイエローのときで 0.9 以上であり、ブラックのときで 1.2 以上であるトナー。

【請求項 8】

帯電制御剤粒子を平均分散粒径 300 nm 以下で含有するトナー。

【請求項 9】

L/L 環境（10℃、15%RH）および H/H 環境（30℃、85%RH）に放置したときの帯電量変動幅が $35 \mu\text{C/g}$ 以下である請求項 8 に記載のトナー。

【請求項 10】

着色剤粒子および帯電制御剤粒子を同時に含有する請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】

さらにワックスを含有し、少なくとも樹脂粒子を凝集／融着させてなるトナー粒子を含んでなる請求項 6 ～ 10 のいずれかに記載のトナーであって、ワックスがミニエマルション重合法によって樹脂粒子中に含有されるか、またはワックス粒子として樹脂粒子とともに凝集／融着されることを特徴とするトナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】トナー用樹脂粒子およびトナー

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真法に用いられるトナー、および該トナーを製造するための樹脂粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用トナーは通常、結着樹脂中に着色剤、帯電制御剤、ワックス等の添加剤を含有させたトナー粒子を含んでなっている。そのようなトナー粒子はいわゆる乳化重合凝集法によって製造され得ることが知られている。乳化重合凝集法は、乳化重合によって得られた樹脂粒子を凝集／融着させてトナー粒子を得る方法である。そのような方法において着色剤、帯電制御剤およびワックスは樹脂粒子の凝集／融着時に添加されるのが一般的である。中でもワックスは、樹脂粒子を乳化重合法（エマルジョン重合法）、特に乳化時の油滴が小さいミニエマルジョン重合法によって得るに際して添加されることが知られている（特許文献1～3）。

【0003】

しかしながら、上記従来の方法によって得られたトナーは十分な画像濃度が得られ難いという問題があった。また十分な帯電安定性が得られず、特に環境変動に対する帯電変動幅が大きいため、環境が変化しただけでカブリが生じるという問題があった。

【特許文献1】特開2002-49180号公報

【特許文献2】特開2002-107994号公報

【特許文献3】特開2002-372805号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は比較的低付着量でも十分な画像濃度を確保できるトナーおよび該トナーを形成可能な樹脂粒子を提供することを目的とする。

【0005】

本発明はまた環境変動に対する帯電安定性に優れたトナーおよび該トナーを形成可能な樹脂粒子を提供することを目的とする。

【0006】

本発明はまた比較的低付着量でも十分な画像濃度を確保でき、環境変動に対する帯電安定性に優れたトナーおよび該トナーを形成可能な樹脂粒子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明はミニエマルジョン重合法によって着色剤粒子を含有させたトナー用樹脂粒子に関する。

本発明はまたミニエマルジョン重合法によって帯電制御剤粒子を含有させたトナー用樹脂粒子に関する。

本発明はまた着色剤粒子および帯電制御剤粒子を同時に含有する上記トナー用樹脂粒子に関する。

【0008】

本発明はまた着色剤粒子を平均分散粒径200nm以下で含有するトナーに関する。

本発明はまた帯電制御剤粒子を平均分散粒径300nm以下で含有するトナーに関する。

。

本発明はまた着色剤粒子および帯電制御剤粒子を同時に含有する上記トナーに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、樹脂粒子中に着色剤粒子および／または帯電制御剤粒子を均一に分散で

きるので、低含有量でも十分なトナー品質（画像濃度および／または帯電安定性）を確保できる。また、前記材料を高含有量で分散できるので、さらにトナー品質を向上させることができる。

詳しくは、樹脂粒子中に着色剤粒子を均一に分散できるので、該樹脂粒子を凝集／融着させてなるトナー粒子中でも着色剤粒子は均一に分散できる。その結果、低含有量かつ低付着量でも十分な画像濃度を確保できる。また高含有量に分散した場合、さらに低付着量でも十分な画像濃度を確保できる。さらに表面に着色剤が露出し難いので、帯電性および耐久性が向上する。

また樹脂粒子中に帯電制御剤粒子を均一に分散できるので、該樹脂粒子を凝集／融着させてなるトナー粒子中でも帯電制御剤粒子は均一に分散でき、結果としてトナー粒子内部及び表面に均一かつ強固に帯電制御剤粒子が固定される。その結果、低含有量でも十分な帯電性が得られ、環境変動に対して安定なトナーが得られる。また高含有量に分散した場合、さらに帯電性は向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のトナーに含まれるトナー粒子は少なくとも樹脂粒子を凝集／融着させてなるものである。

【0011】

本明細書中、「凝集」は、少なくとも複数の樹脂粒子が単に付着することを意図する概念で用いるものとする。「凝集」によって、構成粒子は接触しているものの、樹脂粒子等の溶融による結合は形成されていない、いわゆるヘテロ凝集粒子（群）が形成される。そのような「凝集」によって形成される粒子群を「凝集粒子」と呼ぶものとする。

「融着」は、凝集粒子における個々の構成粒子の界面の少なくとも一部において樹脂粒子等の溶融による結合が形成され、使用、取り扱い単位としての一つの粒子となることを意図する概念で用いるものとする。そのような「融着」がなされた粒子群を「融着粒子」と呼ぶものとする。

「凝集／融着」とは、凝集と融着とが同時あるいは段階的に起こること、または、凝集と融着とを同時あるいは段階的に起こさせる行為をいう。

【0012】

本発明において樹脂粒子はミニエマルジョン重合法によって着色剤粒子または帯電制御剤粒子の少なくとも一方を含有させたものである。

【0013】

樹脂粒子はミニエマルジョン重合法によって着色剤粒子または帯電制御剤粒子の少なくとも一方が含有される限り、いかなる構成を有していても良く、例えば、芯材としての中心部を有しても良いし、かつ／または表面層としての外層を有しても良い。そのような樹脂粒子の構成の具体例として例えば、図1に示す構成（1-1）～（1-6）、（2-1）～（2-6）および（3-1）～（3-6）等が挙げられる。以下、着色剤粒子または帯電制御剤粒子の少なくとも一方が含有される層を機能層という。

【0014】

詳しくは構成（1-1）～（1-6）の樹脂粒子は中心部も外層も有さず、機能層のみからなる単層粒子構成を有し、機能層には着色剤粒子1または帯電制御剤粒子2の少なくとも一方が含有される限り、ワックス3等の他のトナー成分が含有されてもよい。好ましくはワックスが含有される。

【0015】

また構成（2-1）～（2-6）の樹脂粒子は中心部に機能層を積層してなる構成を有し、機能層には着色剤粒子1または帯電制御剤粒子2の少なくとも一方が含有される限り、ワックス3等の他のトナー成分が含有されてもよい。好ましくは機能層にワックスが含有される。本発明は、当該構成の中でも機能層に着色剤粒子または帯電制御剤粒子のうち一方が含有される構成の樹脂粒子が、中心部に他方の粒子および／またはワックス粒子を含有することを妨げるものではない。

【0016】

また構成(3-1)～(3-6)の樹脂粒子は中心部に機能層および外層を順次積層してなる構成を有し、機能層には着色剤粒子1または帯電制御剤粒子2の少なくとも一方が含有される限り、ワックス3等の他のトナー成分が含有されてもよい。好ましくは機能層にワックスが含有される。本発明は、当該構成の中でも機能層に着色剤粒子または帯電制御剤粒子のうち一方が含有される構成の樹脂粒子が、中心部または／および外層に他方の粒子および／またはワックス粒子を含有することを妨げるものではない。

【0017】

樹脂粒子の形成方法は着色剤粒子または帯電制御剤粒子の少なくとも一方が含有される機能層がミニエマルジョン重合法によって形成される限り、特に制限されるものではない。

【0018】

ミニエマルジョン重合法は、臨界ミセル濃度未満の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、少なくとも重合性モノマーを含む重合組成物を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて得られたミニエマルジョン分散液を用いて重合を行う方法である。このような方法において、着色剤粒子および帯電制御剤粒子等の所望のトナー成分を重合組成物に添加することにより、当該トナー成分を樹脂粒子、特に機能層中に含有させることができる。ミニエマルジョン分散液中の油滴分散粒径は油滴の組成にもよるが、通常、10～300nmであり、好ましくは50～100nmである。機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、上記分散粒径が達成される限り特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。

【0019】

このように機能層は機械的に油滴を形成するミニエマルジョン重合法によって形成されるので、重合組成物中に添加された所望のトナー成分(例えば、着色剤粒子および／または帯電制御剤粒子および所望によりワックス粒子)を均一かつ小径で取り込むことができる。そのため、たとえ着色剤粒子および／または帯電制御剤粒子の添加量が比較的小さくても十分なトナー品質(画像濃度および／または帯電安定性)を確保できる。さらには、たとえ着色剤粒子および／または帯電制御剤粒子の添加量が比較的大きくても、それらの脱離を起こすことなく、樹脂粒子内、特に機能層内に有効に導入できるため、トナー品質(画像濃度および／または帯電安定性)をさらに向上させることができる。

【0020】

例えば、構成(1-1)～(1-6)の樹脂粒子の形成方法においては、所望のトナー成分含有の重合組成物を用いて得られた前記ミニエマルジョン分散液に重合開始剤を添加し、加熱攪拌することにより油滴内でラジカル重合(ミニエマルジョン重合)を行う。得られる粒子の重量平均分子量は通常は1万～40万であり、特に2万～10万が好ましい。

【0021】

また例えば、構成(2-1)～(2-6)の樹脂粒子の形成方法においては、まず、重合性モノマーを含む重合組成物を、水系媒体(界面活性剤の水溶液)中に油滴分散させた後、この系を加熱攪拌により重合処理(第1段重合)して中心部粒子の分散液を調製する。次いで、この分散液に、所望のトナー成分含有の重合組成物を用いて得られた前記ミニエマルジョン分散液と重合開始剤とを添加し、加熱攪拌により重合処理(第2段重合(ミニエマルジョン重合))して、中心部粒子の表面に機能層を形成する。かかる構成を有する場合の中心部の重量平均分子量は通常は1万～40万であり、特に1万～5万が好ましい。機能層の重量平均分子量は通常は1万～40万であり、特に2万～10万が好ましい。

【0022】

また例えば、構成(3-1)～(3-6)の樹脂粒子の形成方法においては、まず、中

心部および機能層の重量平均分子量がそれぞれ後述の範囲内になるように重合条件を設定すること以外、構成(2-1)～(2-6)の樹脂粒子の上記形成方法と同様にして、中心部に機能層が形成されてなる複合樹脂粒子の分散液を調製する。次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合性モノマーを含む重合組成物と重合開始剤とを添加し、加熱攪拌により重合処理(第3段重合)して、複合樹脂粒子の表面に外層を形成する。かかる構成を有する場合の中心部の重量平均分子量は通常は1万～40万であり、特に1万～5万が好ましい。機能層の重量平均分子量は通常は1万～40万であり、特に2万～10万が好ましい。外層の重量平均分子量は通常は1万～40万であり、特に1万～5万が好ましい。

【0023】

重合温度および重合時間は、重合反応が起こる範囲で適宜設定することができる。

【0024】

上記いずれの構成の樹脂粒子を形成する場合であっても、使用可能な重合組成物および水系媒体ならびにそれらを構成する成分は、ミニエマルション分散液を構成する水系媒体中の界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度未満であること以外は共通するものである。

【0025】

重合組成物を構成する重合性モノマーとしては、トナー用結着樹脂として使用される付加重合型樹脂を形成可能なモノマーであれば特に制限されず、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-ノニルスチレン、*p*-フェニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0026】

重合性モノマーとして酸性極性基を有する酸モノマーも使用可能である。酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー等が挙げられる。

本発明では重合性モノマーとして、スチレンおよびアクリル酸エステル(および/またはメタクリル酸エステル)が、酸モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸が好適に使用される。

【0027】

また重合性モノマーとして架橋型モノマーも使用可能である。架橋型モノマーとして、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル、ブタジエン、イソプレン等の不飽和結合を2個以上有する化合物が挙げられる。

【0028】

重合組成物には重合性モノマーのほかに、通常は、重合体の分子量調整のために必要に応じて公知の連鎖移動剤が含有される。連鎖移動剤の具体的な例としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン、オクタンチオール、ステアリルチオールや*n*-オクチル3-メルカプトプロピオネート、 α -メチルスチレンダイマー、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)等が挙げられる。連鎖移動剤は単独又は二種類以上の併用でもよい。

【0029】

水系媒体に含有され得る界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一種を用いる。これらの界面活性剤は二種以上を併用してもよい。この中で特にアニオン系界面活性剤を主として用いることが好ましい。

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤の具体例としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなど）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど）などのイオン性界面活性剤を好適なものとして例示することができる。また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドとのエステル、ソルビタンエステルなどのノニオン性界面活性剤も使用することができる。

これらの界面活性剤は乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0030】

重合開始剤は水溶性を有する限り特に制限されず、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

【0031】

本発明において使用される着色剤としては、各種の無機顔料、有機顔料および染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、好適な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。

【0032】

有機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、具体的な有機顔料を以下に例示する。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C.I. ピグメントレッド2、C.I. ピグメントレッド3、C.I. ピグメントレッド5、C.I. ピグメントレッド6、C.I. ピグメントレッド7、C.I. ピグメントレッド15、C.I. ピグメントレッド16、C.I. ピグメントレッド48:1、C.I. ピグメントレッド53:1、C.I. ピグメントレッド57:1、C.I. ピグメントレッド81:3、C.I. ピグメントレッド122、C.I. ピグメントレッド123、C.I. ピグメントレッド139、C.I. ピグメントレッド144、C.I. ピグメントレッド149、C.I. ピグメントレッド166、C.I. ピグメントレッド177、C.I. ピグメントレッド178、C.I. ピグメントレッド184、C.I. ピグメントレッド185、C.I. ピグメントレッド222、

C.I. ピグメントレッド 238 等が挙げられる。

【0033】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C.I. ピグメントオレンジ 31、C.I. ピグメントオレンジ 43、C.I. ピグメントイエロー 12、C.I. ピグメントイエロー 13、C.I. ピグメントイエロー 14、C.I. ピグメントイエロー 15、C.I. ピグメントイエロー 17、C.I. ピグメントイエロー 74、C.I. ピグメントイエロー 93、C.I. ピグメントイエロー 94、C.I. ピグメントイエロー 97、C.I. ピグメントイエロー 138、C.I. ピグメントイエロー 180 等が挙げられる。

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C.I. ピグメントブルー 15、C.I. ピグメントブルー 15:2、C.I. ピグメントブルー 15:3、C.I. ピグメントブルー 16、C.I. ピグメントブルー 60、C.I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

【0034】

染料としては C.I. ソルベントレッド 1、同 49、同 52、同 58、同 63、同 111、同 122、C.I. ソルベントイエロー 19、同 44、同 77、同 79、同 81、同 82、同 93、同 98、同 103、同 104、同 112、同 162、C.I. ソルベントブルー 25、同 36、同 60、同 70、同 93、同 95 等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

これらの有機顔料および染料は所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。

【0035】

着色剤の使用量はトナー中の着色剤含有量が後述の範囲内になるような量であれば特に制限されない。

例えば、上記構成 (1-1) ~ (1-6) の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対する着色剤含有量が 35 重量% 以下、特に 3 ~ 16 重量% になるような量で使用されることが好ましい。

また例えば、上記構成 (2-1) ~ (2-6) の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対する着色剤含有量が 31 重量% 以下、特に 3 ~ 14 重量% になるような量で使用されることが好ましい。

また例えば、上記構成 (3-1) ~ (3-6) の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対する着色剤含有量が 13 重量% 以下、特に 3 ~ 6 重量% になるような量で使用されることが好ましい。

【0036】

着色剤はトナーが所望の色彩を有する限り、2 種類以上の着色剤が使用されてもよく、その場合にはそれらの含有量が上記範囲内であればよい。

例えば、トナーの所望の色彩が可視光 (380 ~ 780 nm) の範囲内でシアン色の場合には、画像の透過濃度チャートにおける最大ピークが 580 ~ 780 nm になるように着色剤は選択される。

また例えば、トナーの所望の色彩がマゼンタ色の場合には、画像の透過濃度チャートにおける最大ピークが 480 ~ 580 nm になるように着色剤は選択される。

また例えば、トナーの所望の色彩がイエロー色の場合には、画像の透過濃度チャートにおける最大ピークが 380 ~ 480 nm になるように着色剤は選択される。

また例えば、トナーの所望の色彩がブラック色の場合には、画像の透過濃度チャートにおける最大ピークが 380 ~ 780 nm になるように着色剤は選択される。

【0037】

帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性 (帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと) を勘案すると、正荷電性としては四級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物等が好ましい。また、スルホン酸塩、カルボン酸塩、ハ

ロゲンなどの負帯電性を発現する高分子であってもよい。

【0038】

帯電制御剤の使用量はトナー中の帯電制御剤含有量が後述の範囲内になるような量であれば特に制限されない。

例えば、上記構成(1-1)～(1-6)の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対する帯電制御剤含有量が35重量%以下、特に1～9重量%になるような量で利用されることが好ましい。

また例えば、上記構成(2-1)～(2-6)の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対する帯電制御剤含有量が31重量%以下、特に1～8重量%になるような量で利用されることが好ましい。

また例えば、上記構成(3-1)～(3-6)の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対する帯電制御剤含有量が13重量%以下、特に1～3重量%になるような量で利用されることが好ましい。

【0039】

ワックスとしては、種々の公知のものを例示することができる。このようなワックスの具体例としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、グラフト化ポリエチレン、グラフト化ポリプロピレン等のオレフィン系ワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基、フェニル基を有するシリコン系ワックス、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、及びその部分エステル体、パラフィン系ワックス、フィッシュートロブシュワックス等が例示される。

【0040】

本発明のトナーを構成する好適なワックスとして、下記一般式(1)で示される結晶性のエステル化合物(以下、「特定のエステル化合物」という。)からなるものを挙げるることができる。

一般式(1)： $R^1-(OCO-R^2)_n$

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40の炭化水素基を示し、 n は1～4の整数である。)

【0041】

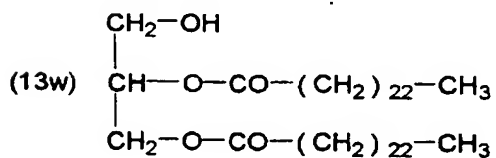
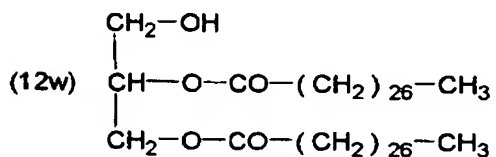
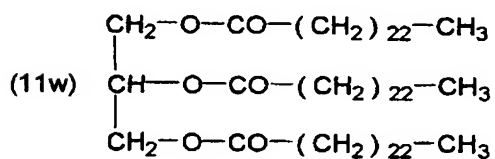
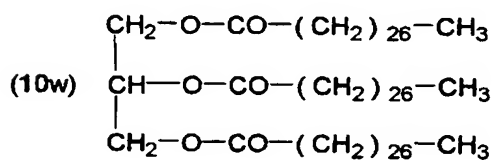
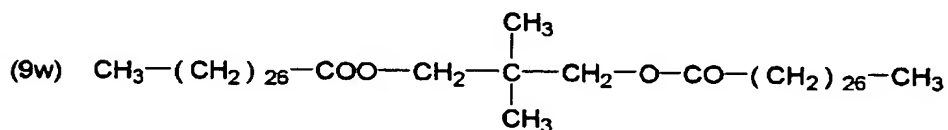
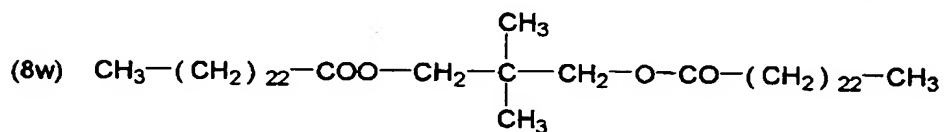
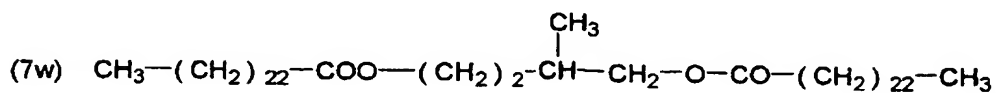
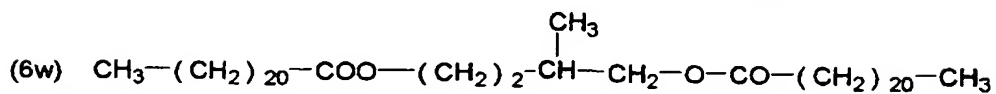
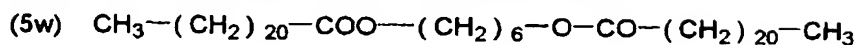
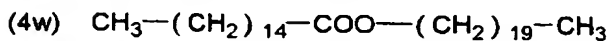
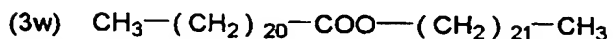
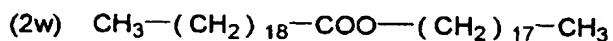
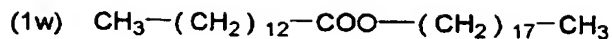
特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基 R^1 の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。炭化水素基 R^2 の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。また、一般式(1)において、 n は1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0042】

特定のエステル化合物の具体例としては、下記式(1w)～(22w)に示す化合物を例示することができる。

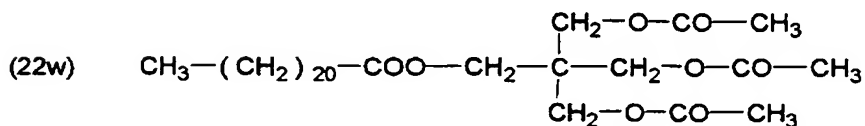
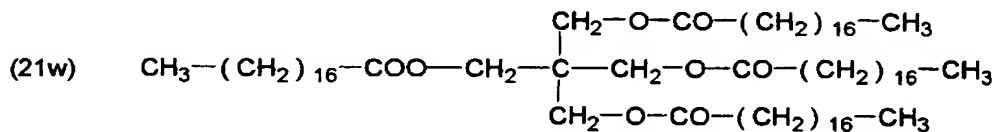
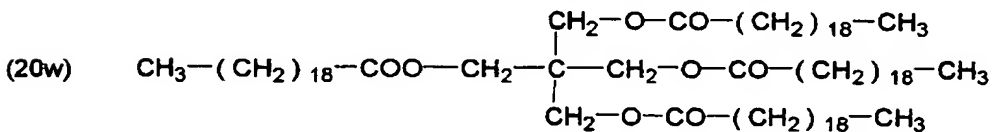
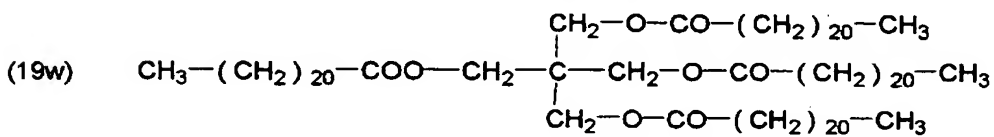
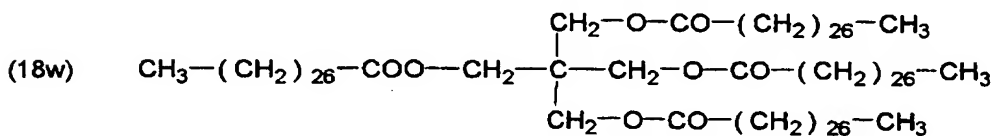
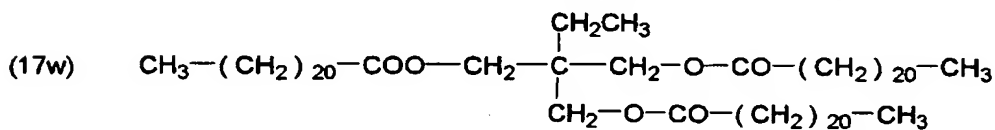
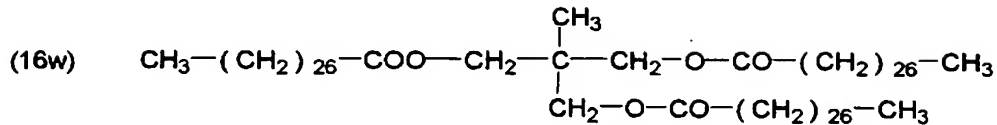
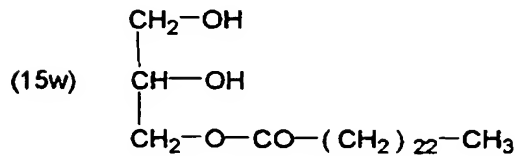
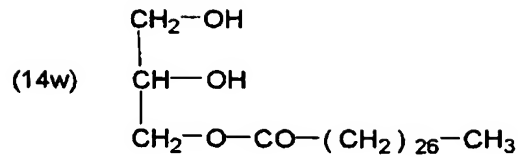
【0043】

【化 1】



【 0 0 4 4 】

【化2】



【0045】

これらのワックスの中で低温定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が100℃以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は50～100℃の範囲、特に好ましいのは55～90℃の範囲である。融点が100℃を越えると定着温度低減の効果が乏しくなる。

【0046】

ワックスの使用量はトナー中のワックス含有量が後述の範囲内になるような量であれば特に制限されない。

例えば、上記構成(1-1)～(1-6)の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対するワックス含有量が10～35重量%になるような量で使用されることが好まし

い。

また例えば、上記構成(2-1)～(2-6)の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対するワックス含有量が10～31重量%になるような量で使用されることが好ましい。

また例えば、上記構成(3-1)～(3-6)の樹脂粒子に含有させる場合では、全樹脂粒子に対するワックス含有量が10～20重量%になるような量で使用されることが好ましい。

【0047】

ワックスをトナーに含有させる方法としては、上記ミニエマルジョン重合時の重合組成物中にワックスを溶解させて水系媒体中に乳化分散させてミニエマルジョン重合を行う方法を採用することが好ましいが、上記樹脂粒子の形成に際してワックス粒子をシードとして用いシード重合を行う方法を採用してもよいし、または後述の凝集／融着工程で樹脂粒子とともに凝集／融着させる方法を採用してもよい。

【0048】

樹脂粒子の粒径は、樹脂粒子が上記いずれの構成を有する場合であっても、通常は体積平均粒径で50～300nmである。

【0049】

本発明のトナーを構成するトナー粒子は少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で塩析により凝集／融着させてなる。凝集／融着させる樹脂粒子としては上記した樹脂粒子のうち1種類のものを使用してもよいし、または上記した樹脂粒子のうち2種類以上のものを使用してもよい。さらに、本発明の効果が得られる範囲内であれば、上記した樹脂粒子以外の他の樹脂粒子を併用してもよい。他の樹脂粒子は着色剤粒子も帯電制御剤粒子も含有されないこと以外、上記樹脂粒子と同様のものである。なお、本発明はミニエマルジョン重合法によって着色剤粒子または帯電制御剤粒子の少なくとも一方が含有された樹脂粒子が使用される限り、着色剤、帯電制御剤およびワックス等のトナー成分粒子を水系媒体中に添加して樹脂粒子とともに凝集／融着させることを妨げるものではない。トナー成分粒子を水系媒体中に添加して樹脂粒子とともに凝集／融着させる場合、トナー成分粒子は前記の界面活性剤の存在下で水中に分散させた分散液の状態のものを用いるのが望ましい。トナー成分分散液は分散粒径が1μm以下のものを用いるのが好ましく、より好ましくは100～500nmの範囲である。特に、ワックス分散液は例えば1995年3月高分子学会発行の反応工学研究界レポート1「乳化・分散技術と高分子微粒子の粒子径制御 第三章」に記載のような乳化・分散機器等を用いた従来公知のいずれかの方法により調製可能である。

【0050】

本発明において使用可能な樹脂粒子および／または分散液の組み合わせとして以下に示す組み合わせ(I)～(XV)が挙げられる。なお、樹脂粒子(1-7)、(2-7)および(3-7)はそれぞれ図2に示すように、着色剤の代わりにワックスを使用すること以外、前記樹脂粒子(1-1)、(2-1)および(3-1)と同様のものである。

(I) 樹脂粒子(1-1)、(2-1)または(3-1)－樹脂粒子(1-7)、(2-7)または(3-7)；

(II) 樹脂粒子(1-1)、(2-1)または(3-1)－ワックス分散液；

(III) 樹脂粒子(1-4)、(2-4)または(3-4)（単独）；

(IV) 樹脂粒子(1-6)、(2-6)または(3-6)（単独）；

(V) 樹脂粒子(1-2)、(2-2)または(3-2)－樹脂粒子(1-4)、(2-4)または(3-4)；

(VI) 樹脂粒子(1-3)、(2-3)または(3-3)－樹脂粒子(1-7)、(2-7)または(3-7)；

(VII) 樹脂粒子(1-3)、(2-3)または(3-3)－ワックス分散液；

(VIII) 樹脂粒子(1-4)、(2-4)または(3-4)－帯電制御剤分散液；

(IX) 樹脂粒子(1-4)、(2-4)または(3-4)－樹脂粒子(1-2)、(2-

-2) または (3-2) ;

(X) 樹脂粒子 (1-5)、(2-5) または (3-5) - 着色剤分散液 ;

(X I) 樹脂粒子 (1-5)、(2-5) または (3-5) - 樹脂粒子 (1-1)、(2-1) または (3-1) ;

(X I I) 樹脂粒子 (1-1)、(2-1) または (3-1) - 樹脂粒子 (1-7)、(2-7) または (3-7) - 帯電制御剤分散液 ;

(X I I I) 樹脂粒子 (1-1)、(2-1) または (3-1) - ワックス分散液 - 帯電制御剤分散液 ;

(X I V) 樹脂粒子 (1-1)、(2-1) または (3-1) - 樹脂粒子 (1-7)、(2-7) または (3-7) - 樹脂粒子 (1-2)、(2-2) または (3-2) ;

(X V) 樹脂粒子 (1-1)、(2-1) または (3-1) - ワックス分散液 - 樹脂粒子 (1-2)、(2-2) または (3-2) 。

【0051】

上記の組み合わせの中でも組み合わせ (I)、(I I)、(I I I)、(I V) が好ましい。

【0052】

上記組み合わせのうち、着色剤粒子をミニエマルション重合法によって含有させた樹脂粒子を使用した組み合わせを採用すると、トナー粒子中に着色剤粒子が均一に分散されるので、低含有量でも十分な画像濃度を確保できる。また、着色剤の脱離を起こすことなく、着色剤粒子を高含有量で有効に分散できるので、さらに画像濃度を向上させることができる。

また上記組み合わせのうち、帯電制御剤粒子をミニエマルション重合法によって含有させた樹脂粒子を使用した組み合わせを採用すると、トナー粒子中に帯電制御剤粒子が均一に分散されるので、低含有量でも十分な帯電安定性を確保できる。また、帯電制御剤の脱離を起こすことなく、帯電制御剤粒子を高含有量で有効に分散できるので、さらに帯電安定性を向上させることができる。

【0053】

さらには上記組み合わせのうち、着色剤粒子および帯電制御剤粒子を同時にまたは別々にミニエマルション重合法によって含有させた1または2種類以上の樹脂粒子を使用した組み合わせを採用すると、トナー粒子中に着色剤粒子および帯電制御剤粒子が均一に分散されるので、それらの含有量が比較的低くても十分な画像濃度と帯電安定性を同時に確保できる。また、着色剤および帯電制御剤の脱離を起こすことなく、着色剤粒子および帯電制御剤粒子を高含有量で有効に分散できるので、さらに画像濃度および帯電安定性を向上させることができる。

【0054】

樹脂粒子および／または分散液の使用割合はトナー中に含有される各トナー成分の量が後述の範囲内になるように設定されれば、特に制限されるものではない。

【0055】

塩析は例えばコロイドに関する文献・書籍や高分子刊行会発行、室井宗一著「高分子ラテックスの化学」第6章以降に詳細に記載されており、溶媒中の分散粒子の電気2重層を圧縮させて粒子を凝集させるための手段である。本発明においては塩析を起こすために通常、凝集剤が用いられる。

【0056】

凝集剤としては、樹脂粒子の極性官能基の極性、樹脂粒子分散液や樹脂粒子とともに凝集されるトナー成分粒子の分散液に用いられる界面活性剤と逆極性の界面活性剤の他、2価以上の無機金属塩を好適に用いることができる。一般的に、価数が高いほど凝集力は増大するため、樹脂粒子の凝集スピードや製造プロセスの安定性を考慮して凝集剤は選択される。凝集剤の具体例としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属

塩重合体などが挙げられる。

【0057】

凝集剤を添加するに当って、一般的には系内での急激な凝集を抑制する観点から分散系の温度は40℃以下に保つことが好ましい。温度が40℃を越える条件で凝集剤を添加すると急速な凝集が起こり、粒径制御が困難となったり、得られた粒子のかさ密度が低く問題となる場合がある。更にその後、通常は、加熱して粒子の凝集と融着を同時進行させて融着粒子（トナー粒子）を生成させる。攪拌は通常の公知の攪拌装置、例えばパドル翼、イカリ翼、三枚後退翼、マックスブレンド翼、ダブルヘリカル等を有する反応槽で行っても良いし、ホモジナイザー、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー等を用いることもできる。攪拌の回転数は、系が乱流状態となるように設定されることが好ましい。

【0058】

凝集（塩析反応）による粒径成長は、分散液のpHと温度を調節することにより、比較的容易に制御することが可能である。pHの値は反応系のゼータ電位や等電点、また使用する凝集剤の種類・量、界面活性剤の種類・量、目標とするトナーの粒径によって変わるため一義的には定義できないが、例えばアルミニウム系凝集剤を用いる場合、塩析作用を効果的に発現させるpHは2～6であり、マグネシウム系凝集剤の場合はpH7～12とされる。

【0059】

反応温度についてもpHと同様、一義的に定義することはできないが、40～95℃の範囲で粒径成長が制御できる条件であることが好ましい。この範囲よりも高い温度では、凝集と融着の同時進行により形状がほぼ真球状となりやすく形状制御性に欠ける為好ましくない。反応は、所定の温度で少なくとも10分以上保持し、より好ましくは20分以上保持することにより所望の粒径のトナー粒子とする。反応温度が樹脂のTgよりも低ければ粒子は凝集するだけで融着は進まず、Tgよりも高ければ粒子の凝集と融着は同時進行する。融着が進まない場合、融着は、凝集の後に昇温させることにより行うことができる。

【0060】

凝集／融着工程では、所定の温度までは一定速度で昇温してもよいし、段階的に昇温しても良い。系の攪拌翼の回転数を適宜調節してもよい。

粒子の凝集速度や粒径制御については所望の粒径に到達するまで系内の粒子の凝集状態を顕微鏡や粒径測定器などでモニターしながら、反応温度や攪拌回転数を操作することで行う。そして所望の粒径に到達したときに、系の粒径成長を停止あるいは成長速度を遅くするために凝集力を低下させる操作を行う。

【0061】

系の凝集力を低下させる手段としては、粒子の安定性を増加させる手段や凝集剤の凝集作用を低下させる手段を用いることができる。例えば粒子の安定性を増加させる手段としては系のpHを安定側に調整する（例えば酸性下で凝集させる場合は中性からアルカリ性側に、アルカリ性下で凝集させる場合は中性から酸性側に調整する）方法や上述の界面活性剤を添加するなどの方法が用いられる。また凝集剤の凝集作用を低下させる手段としては価数の異なる金属カチオンを加え、拮抗作用により凝集力を著しく低下させることができる。凝集力を低下させた後に昇温し、融着を促進したり形状を球形側に制御することが可能である。

【0062】

本発明においては上記の方法で得られた融着粒子をトナー粒子として用いてもよいし、または融着粒子をコア粒子として用い、当該コア粒子の表面にシェル層を設けてトナー粒子としても良い。シェル層は、水系媒体中、コア粒子表面にシェル粒子を付着／融着させてコア粒子を粒子成長させることにより形成可能である。「付着／融着」とは、付着と融着とが同時あるいは段階的に起こること、または、付着と融着とを同時あるいは段階的に起こさせる行為をいう。

【0063】

シェル粒子としては、着色剤粒子または帯電制御剤粒子の少なくとも一方を含有させた前記樹脂粒子および着色剤粒子が使用可能であるが、それらの樹脂粒子の中でも帯電制御剤が含有された樹脂粒子（例えば、前記樹脂粒子（1-2）、（2-2）、（3-2）、（1-3）、（2-3）、（3-3）、（1-5）、（2-5）、（3-5）など）を用いると、トナー表面近傍にのみ帯電制御剤が存在できるので、さらに低い帯電制御剤含有量で帯電量変動幅が小さく、環境変動に対して安定なトナーが得られる。

【0064】

コア粒子表面にシェル粒子を付着／融着させるためには、コア粒子（融着粒子）を得るための前記凝集／融着工程に連続して、このシェル層形成工程を実施することが好ましい。すなわち、樹脂粒子の凝集／融着によって得られたコア粒子の分散液にシェル粒子の分散液を添加する。このとき、シェル粒子の付着／融着によってコア粒子を粒子成長させるために、凝集／融着工程で所望の粒径に到達させたときの反応温度またはそれ以上の温度に設定することが好ましい。シェル粒子がコア粒子にあまり付着しない場合は、凝集／融着工程で用いた凝集剤を適宜追加添加することにより凝集力を増加させて付着させてもよい。

【0065】

以上のようにして得られるトナー粒子の体積平均粒径は $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に $4 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、次世代の高解像用トナー粒子として有用である。

【0066】

得られたトナー粒子には、通常、洗浄処理、乾燥処理および外添処理がなされる。

洗浄処理工程では、得られたトナー粒子の分散液からトナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や凝集剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。濾別されたトナー粒子を洗浄する手段は従来公知の洗浄方法が用いられ、例えば、濾別されたトナー粒子を攪拌装置を具備した容器中で純水でリスラリー化・攪拌するなどの方法や、減圧濾過や遠心分離濾過中に純水をかける等の方法が用いられる。また、このときにトナー粒子中に残存する界面活性剤や金属塩類を溶出／除去するために純水で洗浄する前に予め酸性またはアルカリ性の処理を施してもよい。

【0067】

乾燥処理工程では通常、トナー粒子の水分が1重量%以下、好ましくは0.6重量%以下になるまで乾燥される。

【0068】

外添処理工程では、乾燥処理されたトナー粒子に対して単独あるいは複数種の外添剤が添加・混合され、トナーを得る。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム等の各種無機酸化微粒子、必要に応じて疎水化処理した微粒子、ビニル系重合体、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムなどの金属石鹸等が使用できる。特にフルカラートナーにおいてはプロセスが複雑となるため、流動性、帯電性、転写性、クリーニング性をさらに向上させ得る機能性粒子を添加することが望ましい。外添剤の添加量は、トナー粒子に対して0.05～5重量部の範囲が好ましい。

【0069】

本発明のトナーは負帯電性または正帯電性のいずれのトナーとしても有用である。

また本発明のトナーは、磁性または非磁性の一成分現像剤または二成分現像剤として使用可能である。本発明のトナーがキャリアと混合されて二成分現像剤として使用されるとき、キャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることができる。

【0070】

本発明のトナーの製造に際して、着色剤粒子をミニエマルション重合法によって含有させた樹脂粒子を使用すると、トナー中、着色剤粒子は平均分散粒径 200 nm 以下、特に $30 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $50 \sim 160 \text{ nm}$ 、より好ましくは $70 \sim 150 \text{ nm}$ で含有される。その結果、トナー付着量が 3.5 g/m^2 のときの画像の透過濃度として、シアン、マゼンタまたはイエローのときで0.9以上、特に1.2以上、好ましくは1.5

以上を達成し、またブラックのときで1.2以上、特に1.4以上、好ましくは1.6以上を達成する。

【0071】

また本発明のトナーの製造に際して、帯電制御剤粒子をミニエマルション重合法によって含有させた樹脂粒子を使用すると、トナー中、帯電制御剤粒子は平均分散粒径300nm以下、特に80～300nm、好ましくは100～250nm、より好ましくは100～220nmで含有される。その結果、トナーをL/L環境(10℃、15%RH)およびH/H環境(30℃、85%RH)に放置したときの帯電量変動幅として35μC/g以下、好ましくは30μC/g以下を達成する。

【0072】

さらに本発明のトナーの製造に際して、着色剤粒子および帯電制御剤粒子を同時にまたは別々にミニエマルション重合法によって含有させた樹脂粒子を使用すると、上記の着色剤粒子および帯電制御剤粒子の平均分散粒径がそれぞれ達成される。その結果、上記の透過濃度および帯電量変動幅が同時に得られる。

【0073】

本発明のトナーにおいて着色剤はトナー粒子中、全トナー粒子に対して2重量%以上、特に2.5重量%以上含有されることが好ましい。

また帯電制御剤は必ずしも含有されなければならないというわけではないが、含有される場合でトナー粒子中、全トナー粒子に対して0.5重量%以上、特に1重量%以上含有されることが好ましい。

またワックスはトナー粒子中、全トナー粒子に対して7重量%以上、特に10重量%以上含有されることが好ましい。

【実施例】

【0074】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、本文中の「部」とは「重量部」を表す。

＜樹脂粒子の形成＞

(ラテックス粒子1-1C) ミニエマルション重合

(単量体溶液1)

スチレン	123.81g
n-ブチルアクリレート	39.51g
メタクリル酸	12.29g
n-オクチルメルカプタン	0.72g
C.I. ピグメントブルー 15:3	30g

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、上記の単量体溶液1を仕込み、80℃に加熱し溶解・分散させて単量体溶液を調整した。

(分散媒1)

C ₁₀ H ₂₁ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OSO ₃ Na	0.60g
イオン交換水	1000.00g

次いで1.8Lマヨネーズ瓶内で分散媒1を80℃に加熱し、上記単量体溶液1を加え循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)により80℃で1時間混合分散させ分散液(ミニエマルション)を調製した。その後速やかに、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに上記分散液(ミニエマルション)を加え、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の液温度82℃の混合液を調製した。

次いで、この混合液に、重合開始剤(過硫酸カリウム)6.12gをイオン交換水250mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を82℃にて1～2時間にわたり加熱攪拌することにより重合を行い、その後これを28℃まで冷却し、ラテックス粒子(1-1C)(着色剤粒子が含有されている樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを構成する樹脂粒子(1-1C)の重量平均分子量は5万、体積平均粒径は120nmであった。

【0075】

(ラテックス粒子1-1M、1-1Yおよび1-1K) ミニエマルション重合

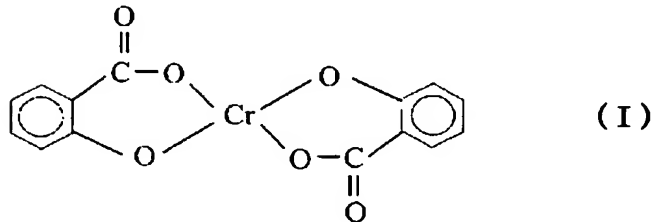
C. I. ピグメントブルー 15:3の代わりにそれぞれC. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー74またはカーボンブラック(モーガルL)を使用したこと以外、ラテックス粒子1-1Cの製造方法と同様の方法でラテックス粒子1-1M、1-1Yおよび1-1Kを得た。

【0076】

(ラテックス粒子1-2) ミニエマルション重合

C. I. ピグメントブルー 15:3の代わりに下記一般式(I) ;

【化3】



で表される帯電制御剤15.0gを用いたこと以外、ラテックス粒子1-1Cの製造方法と同様の方法でラテックス粒子1-2を得た。

【0077】

(ラテックス粒子1-3C、1-3M、1-3Y、1-3K) ミニエマルション重合

着色剤とともに上記一般式(I)で表される帯電制御剤15.0gを用いたこと以外、ラテックス粒子1-1C、1-1M、1-1Yまたは1-1Kの製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子1-3C、1-3M、1-3Yおよび1-3Kを得た。

【0078】

(ラテックス粒子1-4C、1-4M、1-4Y、1-4K) ミニエマルション重合

着色剤とともにワックスWEP-5(日本油脂(株)社製)を94g用いたこと以外、ラテックス粒子1-1C、1-1M、1-1Yまたは1-1Kの製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子1-4C、1-4M、1-4Yおよび1-4Kを得た。

【0079】

(ラテックス粒子1-5) ミニエマルション重合

C. I. ピグメントブルー 15:3の代わりに上記一般式(I)で表される帯電制御剤を15.0gおよびワックスWEP-5を94g用いたこと以外、ラテックス粒子1-1Cの製造方法と同様の方法でラテックス粒子1-5を得た。

【0080】

(ラテックス粒子1-6C、1-6M、1-6Y、1-6K) ミニエマルション重合

着色剤とともに上記一般式(I)で表される帯電制御剤を15.0gおよびワックスWEP-5を94g用いたこと以外、ラテックス粒子1-1C、1-1M、1-1Yまたは1-1Kの製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子1-6C、1-6M、1-6Yおよび1-6Kを得た。

【0081】

(ラテックス粒子2-1C)

(1) 芯粒子の形成(第一段重合) :

(分散媒1)

ドデシル硫酸ナトリウム

4.05g

イオン交換水

2500.00g

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、上記分散媒1を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の温度を80℃に昇温させた。

(単量体溶液1)

スチレン	568.00 g
n-ブチルアクリレート	164.00 g
メタクリル酸	68.00 g
n-オクチルメルカプタン	16.51 g

この活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム）9.62 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、上記の単量体溶液1を90分かけて滴下し、この系を80℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第一段重合）を行い、ラテックスを調製した。これを「ラテックス（2H）」とする。ラテックス（2H）の体積平均粒径は68 nmであった。

【0082】

（2）機能層の形成（第二段重合（ミニエマルジョン重合））；
（単量体溶液2）

スチレン	123.81 g
n-ブチルアクリレート	39.51 g
メタクリル酸	12.29 g
n-オクチルメルカプタン	0.72 g
C. I. ピグメントブルー 15:3	30 g

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、上記の単量体溶液2を仕込み、80℃に加熱し溶解・分散させて単量体溶液を調製した。

（分散媒2）

$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$	0.60 g
イオン交換水	1000.00 g

次いで1.8Lマヨネーズ瓶内で分散媒2を80℃に加熱し、上記単量体溶液2を加え循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）により80℃で1時間混合分散させ分散液（ミニエマルジョン）を調製した。そして、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000 mlのセパラブルフラスコにラテックス（2H）140gとイオン交換水1700gからなる80℃の乳化液を加え、さらに上記分散液（ミニエマルジョン）を調製後速やかに加え、窒素気流下230 rpmの攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の液温度82℃の混合液を調製した。

次いで、この混合液に、重合開始剤（過硫酸カリウム）6.12 gをイオン交換水250 mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を82℃にて1～2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第二段重合）を行い、ラテックス（2H）粒子の表面が被膜された構造の複合樹脂粒子の分散液を得た。これを28℃まで冷却しラテックス（2H）からなる中心部と、第二段重合樹脂からなる機能層とを有し、前記機能層にC. I. ピグメントブルー 15:3が含有されている複合樹脂粒子（2-1C）の分散液を得た。このラテックス粒子（2-1C）の重量平均分子量は5万、体積平均粒径は180 nmであった。

【0083】

（ラテックス粒子2-1M、2-1Yおよび2-1K）二段階重合

C. I. ピグメントブルー 15:3の代わりにそれぞれC. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー74またはカーボンブラック（モーガルL）を使用したこと以外、ラテックス粒子2-1Cの製造方法と同様の方法でラテックス粒子2-1M、2-1Yおよび2-1Kを得た。

【0084】

（ラテックス粒子2-2）二段階重合

C. I. ピグメントブルー 15:3の代わりに上記一般式（I）で表される帯電制御剤15.0 gを用いたこと以外、ラテックス粒子2-1Cの製造方法と同様の方法でラテックス粒子2-2を得た。

【0085】

（ラテックス粒子2-3C、2-3M、2-3Y、2-3K）二段階重合

着色剤とともに上記一般式 (I) で表される帯電制御剤 15.0 g を用いたこと以外、ラテックス粒子 2-1 C、2-1 M、2-1 Y または 2-1 K の製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子 2-3 C、2-3 M、2-3 Y および 2-3 K を得た。

【0086】

(ラテックス粒子 2-4 C、2-4 M、2-4 Y、2-4 K) 二段階重合

着色剤とともにワックス WEP-5 を 94 g 用いたこと以外、ラテックス粒子 2-1 C、2-1 M、2-1 Y または 2-1 K の製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子 2-4 C、2-4 M、2-4 Y および 2-4 K を得た。

【0087】

(ラテックス粒子 2-5) 二段階重合

C. I. ピグメントブルー 15:3 の代わりに上記一般式 (I) で表される帯電制御剤を 15.0 g およびワックス WEP-5 を 94 g 用いたこと以外、ラテックス粒子 2-1 C の製造方法と同様の方法でラテックス粒子 2-5 を得た。

【0088】

(ラテックス粒子 2-6 C、2-6 M、2-6 Y、2-6 K) 二段階重合

着色剤とともに上記一般式 (I) で表される帯電制御剤を 15.0 g およびワックス WEP-5 を 94 g 用いたこと以外、ラテックス粒子 2-1 C、2-1 M、2-1 Y または 2-1 K の製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子 2-6 C、2-6 M、2-6 Y および 2-6 K を得た。

【0089】

(ラテックス粒子 3-1 C)

(1) 芯粒子の形成 (第一段重合) :

(分散媒 1)

ドデシル硫酸ナトリウム 4.05 g

イオン交換水 2500.00 g

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml のセパラブルフラスコに、上記分散媒 1 を仕込み、窒素気流下 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の温度を 80℃ に昇温させた。

(単量体溶液 1)

スチレン 568.00 g

n-ブチルアクリレート 164.00 g

メタクリル酸 68.00 g

n-オクチルメルカプタン 16.51 g

この活性剤溶液に、重合開始剤 (過硫酸カリウム) 9.62 g をイオン交換水 200 g に溶解させた開始剤溶液を添加し、上記の単量体溶液を 90 分かけて滴下し、この系を 80℃ にて 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合 (第一段重合) を行い、ラテックスを調製した。これを「ラテックス (1H)」とする。ラテックス (1H) の体積平均粒径は 68 nm であった。

【0090】

(2) 機能層の形成 (第二段重合 (ミニエマルジョン重合)) :

(単量体溶液 2)

スチレン 123.81 g

n-ブチルアクリレート 39.51 g

メタクリル酸 12.29 g

n-オクチルメルカプタン 0.72 g

C. I. ピグメントブルー 15:3 30 g

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、上記の単量体溶液 2 を仕込み、80℃ に加熱し溶解・分散させて単量体溶液を調整した。

(分散媒 2)

$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$ 0.60 g

イオン交換水

1000.00 g

次いで1.8Lマヨネーズ瓶内で分散媒2を80℃に加熱し、上記単量体溶液2を加え循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)により80℃で1時間混合分散させ分散液(ミニエマルジョン)を調製した。そして、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパブルフラスコにラテックス(1H)140gとイオン交換水1700gからなる80℃の乳化液を加え、さらに上記分散液(ミニエマルジョン)を調製後速やかに加え、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の液温度82℃の混合液を調製した。

次いで、この混合液に、重合開始剤(過硫酸カリウム)6.12gをイオン交換水250mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を82℃にて1~2時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第二段重合)を行い、ラテックス(1H)粒子の表面が被膜された構造の複合樹脂粒子の分散液を得た。これを「ラテックス(1HM)」をする。尚、この1HMラテックスの重量平均分子量は5万であった。

【0091】

(3) 外層の形成(第三段重合)

(単量体溶液3)

スチレン	343.64 g
n-ブチルアクリレート	59.40 g
n-オクチルメルカプタン	5.97 g

上記の様にし得られたラテックス(1HM)に、重合開始剤(KPS)8.3gをイオン交換水350mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、82℃の温度条件下に、上記単量体溶液3を一時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第三段重合)を行った後、28℃まで冷却し、ラテックス(1H)からなる中心部と、第二段重合樹脂からなる機能層と、第三段重合樹脂からなる外層とを有し、前記第二段重合樹脂層にC. I. ピグメントブルー15:3が含有されている複合樹脂の分散液を得た。このラテックス粒子3-1Cは、THF可溶分が18,000に主ピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂粒子の体積平均粒径は230nmであった。

【0092】

(ラテックス粒子3-1M、3-1Yおよび3-1K) 三段階重合

C. I. ピグメントブルー15:3の代わりにそれぞれC. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー74またはカーボンブラック(モーガルL)を使用したこと以外、ラテックス粒子3-1Cの製造方法と同様の方法でラテックス粒子3-1M、3-1Yおよび3-1Kを得た。

【0093】

(ラテックス粒子3-2) 三段階重合

C. I. ピグメントブルー15:3の代わりに上記一般式(I)で表される帯電制御剤15.0gを用いたこと以外、ラテックス粒子3-1Cの製造方法と同様の方法でラテックス粒子3-2を得た。

【0094】

(ラテックス粒子3-3C、3-3M、3-3Y、3-3K) 三段階重合

着色剤とともに上記一般式(I)で表される帯電制御剤15.0gを用いたこと以外、ラテックス粒子3-1C、3-1M、3-1Yまたは3-1Kの製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子3-3C、3-3M、3-3Yおよび3-3Kを得た。

【0095】

(ラテックス粒子3-4C、3-4M、3-4Y、3-4K) 三段階重合

着色剤とともにワックスWEP-5を94g用いたこと以外、ラテックス粒子3-1C、3-1M、3-1Yまたは3-1Kの製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子3-4C、3-4M、3-4Yおよび3-4Kを得た。

【0096】

(ラテックス粒子 3-5) 三段階重合

C. I. ピグメントブルー 15:3 の代わりに上記一般式 (I) で表される帯電制御剤を 15.0 g およびワックス WEP-5 を 94 g 用いたこと以外、ラテックス粒子 3-1 C の製造方法と同様の方法でラテックス粒子 3-5 を得た。

【0097】

(ラテックス粒子 3-6 C、3-6 M、3-6 Y、3-6 K) 三段階重合

着色剤とともに上記一般式 (I) で表される帯電制御剤を 15.0 g およびワックス WEP-5 を 94 g 用いたこと以外、ラテックス粒子 3-1 C、3-1 M、3-1 Y または 3-1 K の製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子 3-6 C、3-6 M、3-6 Y および 3-6 K を得た。

【0098】

(ラテックス粒子 1-7、2-7、3-7)

C. I. ピグメントブルー 15:3 の代わりにワックス WEP-5 を 94 g 用いたこと以外、ラテックス粒子 1-1 C、2-1 C または 3-1 C の製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子 1-7、2-7 および 3-7 を得た。

【0099】

(ラテックス粒子 1-8、2-8、3-8)

C. I. ピグメントブルー 15:3 を用いなかったこと以外、ラテックス粒子 1-1 C、2-1 C または 3-1 C の製造方法と同様の方法でそれぞれラテックス粒子 1-8、2-8 および 3-8 を得た。

【0100】

【表 1】

ミニエマルジョン重合の際に添加する材料										
粒子構成	粒子	顔料		顔料添加量	粒子中の顔料比率	帯電制御剤		ワックス		
		顔料	顔料			帯電制御剤	帯電制御剤添加量	粒子中の帯電制御剤比率	ワックス	ワックス添加量
1-1	1-1C	C.I.ピグメントブルー15:3		30g	14.6%					
	1-1M	C.I.ピグメントレッド122		30g	14.6%					
	1-1Y	C.I.ピグメントイエロー74		30g	14.6%					
	1-1K	カーボンブラック(モーガール)		30g	14.6%					
1-2	1-2					帯電制御剤	15g	7.9%		
1-3	1-3C	C.I.ピグメントブルー15:3		30g	13.6%	帯電制御剤	15g	6.8%		
	1-3M	C.I.ピグメントレッド122		30g	13.6%	帯電制御剤	15g	6.8%		
	1-3Y	C.I.ピグメントイエロー74		30g	13.6%	帯電制御剤	15g	6.8%		
	1-3K	カーボンブラック(モーガール)		30g	13.6%	帯電制御剤	15g	6.8%		
1-4	1-4C	C.I.ピグメントブルー15:3		30g	10.0%				WEP-5	94g 31.4%
	1-4M	C.I.ピグメントレッド122		30g	10.0%				WEP-5	94g 31.4%
	1-4Y	C.I.ピグメントイエロー74		30g	10.0%				WEP-5	94g 31.4%
	1-4K	カーボンブラック(モーガール)		30g	10.0%				WEP-5	94g 31.4%
1-5	1-5					帯電制御剤	15g	5.3%	WEP-5	94g 33.0%
1-6	1-6C	C.I.ピグメントブルー15:3		30g	9.5%	帯電制御剤	15g	4.8%	WEP-5	94g 29.9%
	1-6M	C.I.ピグメントレッド122		30g	9.5%	帯電制御剤	15g	4.8%	WEP-5	94g 29.9%
	1-6Y	C.I.ピグメントイエロー74		30g	9.5%	帯電制御剤	15g	4.8%	WEP-5	94g 29.9%
	1-6K	カーボンブラック(モーガール)		30g	9.5%	帯電制御剤	15g	4.8%	WEP-5	94g 29.9%
2-1	2-1C	C.I.ピグメントブルー15:3		30g	12.6%					
	2-1M	C.I.ピグメントレッド122		30g	12.6%					
	2-1Y	C.I.ピグメントイエロー74		30g	12.6%					
	2-1K	カーボンブラック(モーガール)		30g	12.6%					
2-2	2-2					帯電制御剤	15g	6.7%		
2-3	2-3C	C.I.ピグメントブルー15:3		30g	11.9%	帯電制御剤	15g	5.9%		
	2-3M	C.I.ピグメントレッド122		30g	11.9%	帯電制御剤	15g	5.9%		
	2-3Y	C.I.ピグメントイエロー74		30g	11.9%	帯電制御剤	15g	5.9%		
	2-3K	カーボンブラック(モーガール)		30g	11.9%	帯電制御剤	15g	5.9%		

【0101】

【表 2】

ミネラルシオン重合の際に添加する材料											
粒子構成	粒子	顔料		顔料添加量	粒子中の顔料の比率	帯電制御剤		粒子中の帯電制御剤比率	ワックス		
		顔料	顔料			帯電制御剤	帯電制御剤		ワックス	ワックス添加量	粒子中のワックス比率
2-4	2-4C	C.I.ピグメントブルー15:3	30g	9.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	28.4%
	2-4M	C.I.ピグメントレッド122	30g	9.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	28.4%
	2-4Y	C.I.ピグメントイエロー74	30g	9.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	28.4%
	2-4K	カーボンブラック(モーガール)	30g	9.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	28.4%
2-5	2-5	—	—	—	—	帯電制御剤	15g	4.7%	WEP-5	94g	29.7%
2-6	2-6C	C.I.ピグメントブルー15:3	30g	8.7%	—	帯電制御剤	15g	4.3%	WEP-5	94g	27.1%
	2-6M	C.I.ピグメントレッド122	30g	8.7%	—	帯電制御剤	15g	4.3%	WEP-5	94g	27.1%
	2-6Y	C.I.ピグメントイエロー74	30g	8.7%	—	帯電制御剤	15g	4.3%	WEP-5	94g	27.1%
	2-6K	カーボンブラック(モーガール)	30g	8.7%	—	帯電制御剤	15g	4.3%	WEP-5	94g	27.1%
3-1	3-1C	C.I.ピグメントブルー15:3	30g	4.6%	—	—	—	—	—	—	—
	3-1M	C.I.ピグメントレッド122	30g	4.6%	—	—	—	—	—	—	—
	3-1Y	C.I.ピグメントイエロー74	30g	4.6%	—	—	—	—	—	—	—
	3-1K	カーボンブラック(モーガール)	30g	4.6%	—	—	—	—	—	—	—
3-2	3-2	—	—	—	—	帯電制御剤	15g	—	—	—	—
3-3	3-3C	C.I.ピグメントブルー15:3	30g	4.5%	—	帯電制御剤	15g	2.3%	—	—	—
	3-3M	C.I.ピグメントレッド122	30g	4.5%	—	帯電制御剤	15g	2.3%	—	—	—
	3-3Y	C.I.ピグメントイエロー74	30g	4.5%	—	帯電制御剤	15g	2.3%	—	—	—
	3-3K	カーボンブラック(モーガール)	30g	4.5%	—	帯電制御剤	15g	2.3%	—	—	—
3-4	3-4C	C.I.ピグメントブルー15:3	30g	4.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	12.7%
	3-4M	C.I.ピグメントレッド122	30g	4.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	12.7%
	3-4Y	C.I.ピグメントイエロー74	30g	4.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	12.7%
	3-4K	カーボンブラック(モーガール)	30g	4.1%	—	—	—	—	WEP-5	94g	12.7%
3-5	3-5	—	—	—	—	帯電制御剤	15g	2.1%	WEP-5	94g	13.0%
3-6	3-6C	C.I.ピグメントブルー15:3	30g	4.0%	—	帯電制御剤	15g	2.0%	WEP-5	94g	12.4%
	3-6M	C.I.ピグメントレッド122	30g	4.0%	—	帯電制御剤	15g	2.0%	WEP-5	94g	12.4%
	3-6Y	C.I.ピグメントイエロー74	30g	4.0%	—	帯電制御剤	15g	2.0%	WEP-5	94g	12.4%
	3-6K	カーボンブラック(モーガール)	30g	4.0%	—	帯電制御剤	15g	2.0%	WEP-5	94g	12.4%

【0102】

【表 3】

ミニエマルジョン重合の際に添加する材料									
粒子構成	粒子	顔料		帯電制御剤			ワックス		
		顔料	顔料添加量	粒子中の顔料比率	帯電制御剤	帯電制御剤添加量	粒子中の帯電制御剤比率	ワックス	ワックス添加量 ワックス中の比率
1-7	1-7	-	-	-	-	-	-	WEP-5	94g 34.9%
2-7	2-7	-	-	-	-	-	-	WEP-5	94g 31.2%
3-7	3-7	-	-	-	-	-	-	WEP-5	94g 13.2%

【0103】

＜ワックス分散液の製造＞

ワックスWEP-5を200部、イオン交換水784部、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）16部をオートクレーブ中で溶解後、ホモジナイザーで分散させてワックス分散液（平均粒径500nm）を得た。

【0104】

<着色剤分散液の製造>

(着色剤分散液C1)

顔料C. I. ピグメントブルー15:3	30部
ドデシル硫酸エステルNa塩	10部
イオン交換水	200部

上記材料をサンドグライNDERミルで分散させ、体積平均粒子径(D50)が170nmの着色剤分散液C1を得た。

【0105】

(着色剤分散液M1)

顔料をC. I. ピグメントレッド122に変更した以外は、着色剤分散液C1の製造方法と同様の方法で着色剤分散液M1を得た。顔料微粒子の体積平均粒子径(D50)は180nmであった。

【0106】

(着色剤分散液Y1)

顔料をC. I. ピグメントイエロー74に変更した以外は、着色剤分散液C1の製造方法と同様の方法で着色剤分散液Y1を得た。顔料微粒子の体積平均粒子径(D50)は150nmであった。

【0107】

(着色剤分散液K1)

顔料をカーボンブラック(モーガルL;キャボット社製)に変更した以外は、着色剤分散液C1の製造方法と同様の方法で着色剤分散液K1を得た。顔料微粒子の体積平均粒子径(D50)は160nmであった。

【0108】

<帯電制御剤分散液の製造>

一般式(I)で表される帯電制御剤	15部
ドデシル硫酸エステルNa塩	37.5部
イオン交換水	750部

上記材料をサンドグライNDERミルで分散させ、体積平均粒子径(D50)が320nmの帯電制御剤分散液を得た。

【0109】

実施例および比較例

以下に示す方法によってトナーを製造し、得られたトナーを透過濃度、帯電安定性について評価した。

<トナーの製造>

表4~8に示すラテックス粒子および分散液の混合液と、イオン交換水900gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。容器内の温度を30℃に調整した後、この溶液に2Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを8~10.0に調製した。

次いで、塩化マグネシウム・6水和物65.0gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に92℃まで昇温し、凝集粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が4.5μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度94℃にて加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた(熟成工程)。その状態で、「FPIA-2000」にて融着粒子の形状を測定し、形状係数が0.960になった時点で30℃まで冷却し、攪拌を停止した。生成した融着粒子を濾過し、45℃のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、40℃の温風で乾燥することにより、トナー粒子を得た。トナー粒子の個数平均粒径と形状係数を再度測定したところ、それぞれ4.5μm、0.962であった。

トナー粒子に対して疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝12 nm、疎水化度＝68）を1.0重量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝20 nm、疎水化度＝63）を1.2重量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、シアントナー1を製造した。なお、このトナー粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しない。

【0110】

<評価>

（透過濃度（TD））

各実施例または比較例で得られたトナーおよびmagicolor2300DL（ミノルタキューエムエス社製）を用いてCF900用標準紙のCFペーパー（坪量80 g/m²）上にトナー付着量が3.5 g/m²のベタ画像を印字した。得られた画像の透過濃度を透過濃度計TD904（マクベス社製）を用いて測定し、最大ピークの透過濃度値を用いた。

【0111】

（帯電安定性）

トナーをL/L環境（10℃、15%RH）とH/H環境（30℃、85%RH）に24時間放置し、それぞれのトナーの帯電量の差を帯電量変動幅とした。例えば、L/L環境で放置されたトナーの帯電量が40 μC/g、H/H環境で放置されたトナーの帯電量が15 μC/gの場合、帯電量変動幅は25 μC/gである。なお、トナーの帯電量は「吸引式ファラデーケージ」と呼ばれる方法で測定した。これは、現像ロール上のトナーを強力なエア吸引機を用いて、直接ファラデーケージ内に吸引捕集する方法である。

【0112】

【表 4】

	トナー構成材料(混合液槽成材料)(固形分換算(g))				トナー中の 顔料比率	評価結果	
	粒子 1	粒子 2	分散液 1	分散液 2		付着量 3.5g/m ² での TD	トナー中の 顔料分散 粒径[nm]
実施例 1C	1-1C(268.8)	1-7(151.2)	—	—	9.3%	1.33	135
実施例 2C	2-1C(235.2)	1-7(184.8)	—	—	7.1%	1.12	116
実施例 3C	3-1C(268.8)	1-7(151.2)	—	—	3.0%	0.93	94
実施例 4C	1-1C(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	12.7%	1.63	137
実施例 5C	2-1C(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	11.0%	1.57	118
実施例 6C	3-1C(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	4.0%	1.02	97
実施例 7C	1-4C(420)	—	—	—	10.0%	1.45	129
実施例 8C	2-4C(420)	—	—	—	9.1%	1.31	123
実施例 9C	3-4C(420)	—	—	—	4.1%	1.05	112
実施例 10C	1-6C(420)	—	—	—	9.5%	1.34	134
実施例 11C	2-6C(420)	—	—	—	8.7%	1.38	126
実施例 12C	3-6C(420)	—	—	—	4.0%	1.02	114
比較例 1C	3-7(390)	—	着色剤分散液C1(30)	—	4.0%	0.85	362
比較例 2C	3-8(335.4)	—	着色剤分散液C1(30)	ワックス分散液(54.6)	4.0%	0.81	385

【0113】

【表 5】

	トナー構成材料(混合液構成材料)(固形分換算(g))				トナー中の 顔料比率	評価結果	
	粒子 1	粒子 2	分散液 1	分散液 2		付着量 3.5g/m ² での TD	トナー中の 顔料分散 粒径[nm]
実施例 1M	1-1M(268.8)	1-7(151.2)	—	—	9.3%	1.25	133
実施例 2M	2-1M(235.2)	1-7(184.8)	—	—	7.1%	1.05	127
実施例 3M	3-1M(268.8)	1-7(151.2)	—	—	3.0%	0.91	103
実施例 4M	1-1M(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	12.7%	1.53	150
実施例 5M	2-1M(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	11.0%	1.47	129
実施例 6M	3-1M(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	4.0%	0.95	106
実施例 7M	1-4M(420)	—	—	—	10.0%	1.36	142
実施例 8M	2-4M(420)	—	—	—	9.1%	1.23	135
実施例 9M	3-4M(420)	—	—	—	4.1%	0.98	123
実施例 10M	1-6M(420)	—	—	—	9.5%	1.25	147
実施例 11M	2-6M(420)	—	—	—	8.7%	1.29	136
実施例 12M	3-6M(420)	—	—	—	4.0%	0.94	124
比較例 1M	3-7(390)	—	着色剤分散液 M1(30)	—	4.0%	0.81	395
比較例 2M	3-8(335.4)	—	着色剤分散液 M1(30)	ワックス分散液(54.6)	4.0%	0.77	413

【0114】

【表 6】

	トナー構成材料(混合液構成材料)(固形分換算(g))				トナー中の 顔料比率	評価結果	
	粒子 1	粒子 2	分散液 1	分散液 2		付着量 3.5g/m ² での TD	トナー中の 顔料分散 粒径[nm]
実施例 1Y	1-1Y(268.8)	1-7(151.2)	—	—	9.3%	1.21	115
実施例 2Y	2-1Y(235.2)	1-7(184.8)	—	—	7.1%	1.05	98
実施例 3Y	3-1Y(268.8)	1-7(151.2)	—	—	3.0%	0.90	83
実施例 4Y	1-1Y(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	12.7%	1.47	118
実施例 5Y	2-1Y(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	11.0%	1.41	101
実施例 6Y	3-1Y(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	4.0%	0.92	84
実施例 7Y	1-4Y(420)	—	—	—	10.0%	1.31	111
実施例 8Y	2-4Y(420)	—	—	—	9.1%	1.18	106
実施例 9Y	3-4Y(420)	—	—	—	4.1%	0.95	96
実施例 10Y	1-6Y(420)	—	—	—	9.5%	1.21	115
実施例 11Y	2-6Y(420)	—	—	—	8.7%	1.24	108
実施例 12Y	3-6Y(420)	—	—	—	4.0%	0.93	97
比較例 1Y	3-7(390)	—	着色剤分散液 Y1(30)	—	4.0%	0.83	326
比較例 2Y	3-8(335.4)	—	着色剤分散液 Y1(30)	ワックス分散液(54.6)	4.0%	0.73	342

【0115】

【表 7】

	トナー構成材料(混合液構成材料)(固形分換算(g))				トナー中の 顔料比率	評価結果	
	粒子 1	粒子 2	分散液 1	分散液 2		付着量 3.5g/m ² での TD	トナー中の 顔料分散 粒径[nm]
実施例 1K	1-1K(268.8)	1-7(151.2)	—	—	9.3%	1.62	122
実施例 2K	2-1K(235.2)	1-7(184.8)	—	—	7.1%	1.34	104
実施例 3K	3-1K(268.8)	1-7(151.2)	—	—	3.0%	1.23	85
実施例 4K	1-1K(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	12.7%	1.89	123
実施例 5K	2-1K(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	11.0%	1.85	106
実施例 6K	3-1K(365.4)	—	ワックス分散液(54.6)	—	4.0%	1.22	87
実施例 7K	1-4K(420)	—	—	—	10.0%	1.74	116
実施例 8K	2-4K(420)	—	—	—	9.1%	1.57	111
実施例 9K	3-4K(420)	—	—	—	4.1%	1.26	101
実施例 10K	1-6K(420)	—	—	—	9.5%	1.61	121
実施例 11K	2-6K(420)	—	—	—	8.7%	1.66	113
実施例 12K	3-6K(420)	—	—	—	4.0%	1.22	103
比較例 1K	3-7(390)	—	着色剤分散液 K1(30)	—	4.0%	1.10	310
比較例 2K	3-8(335.4)	—	着色剤分散液 K1(30)	ワックス分散液(54.6)	4.0%	0.97	347

【0116】

【表 8】

	トナー構成材料(混合液構成材料)(固形分換算(g))				トナー中の 帯電制御剤 比率	評価結果	
	粒子 1	粒子 2	分散液 1	分散液 2		帯電量 変動幅 [$\mu\text{C/g}$]	トナー中の 帯電制御剤 分散粒径[nm]
実施例 13C	1-2(252)	1-4C(168)	—	—	4.7%	21	180
実施例 14C	2-2(252)	1-4C(168)	—	—	4.0%	25	152
実施例 15C	3-2(252)	1-4C(168)	—	—	1.4%	30	110
実施例 16C	1-3C(268.8)	1-7(151.2)	—	—	4.4%	22	195
実施例 17C	2-3C(268.8)	1-7(151.2)	—	—	3.8%	27	160
実施例 18C	3-3C(268.8)	1-7(151.2)	—	—	1.5%	29	132
実施例 19C	1-6C(420)	—	—	—	4.8%	18	197
実施例 20C	2-6C(420)	—	—	—	4.3%	22	154
実施例 21C	3-6C(420)	—	—	—	2.0%	25	121
比較例 3C	3-7(390)	—	着色剤分散液C1(30)	—	0%	42	—
比較例 4C	3-8(375)	—	着色剤分散液C1(30)	帯電制御剤分散液(15)	2.0%	40	423

【0117】

<測定方法>

(トナー中の着色剤粒子および帯電制御剤粒子の分散粒径)

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、40,000倍で3ヶ所場所を変えてトナー粒子断面の写真を撮影し、画像をパソコンに取り込んで、画像処理で平均粒径を求めた。

【0118】

(トナー粒子の粒径)

粒径は、コールターマルチサイザーII（ベックマンコールター社製）で測定した。本発明においては、コールターマルチサイザーIIを用い、粒度分布を出力するインターフェース（ベックマンコールター社製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーIIにおけるアパーチャーとしては $50\mu\text{m}$ のものを用いて、 $0.99\mu\text{m}$ 以上（例えば、 $2\sim 40\mu\text{m}$ ）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

（測定条件）（1）アパーチャー： $50\mu\text{m}$ （2）サンプル調製法（トナー粒径の場合）：電解液（ISOTON-II-pc（ベックマンコールター社製）） $50\sim 100\text{ml}$ に界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料 $10\sim 20\text{mg}$ を加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。（3）サンプル調製法（コア粒子の粒径の場合）は会合液そのものを、電解液（ISOTON-II-pc（ベックマンコールター社製）） $50\sim 100\text{ml}$ に適量加えて測定用試料として調製した。

【0119】

（分散液中の樹脂粒子、着色剤粒子、帯電制御剤粒子の体積平均粒径）

分散液中の粒子の体積平均粒径は、動的光散乱法を用いたマイクロトラックUPA150（ハネウェル社製）で測定した。測定サンプルは、超音波分散機にて3分間分散処理した後に測定した。

【0120】

（重量平均分子量の測定）

樹脂粒子の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用して測定されたスチレン換算の分子量である。

GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料 $0.5\sim 5.0\text{mg}$ （具体的には 1mg ）に対してTHFを 1cc 加え、室温にてマグネティックスターラなどを用いて攪拌を行い十分に溶解させる。

次いで、ポアサイズ $0.45\sim 0.50\mu\text{m}$ のメンブランフィルタで処理した後にGPCへ注入する。GPCの測定条件としては、 40°C にてカラムを安定させ、THFを毎分 0.35cc の流速で流し、 1mg/cc の濃度の試料を約 $10\mu\text{l}$ 注入して測定する。カラムは市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、東ソー社製のTSKgel Super HZ1000、HZ2000、HZ2500、HZ3000、HZ4000、HZM-N、HZM-M、HZM-H、TSKguardcolumn SuperHZ-L、HZ-Hの組み合わせなどを挙げることができる。

また、検出器としては、屈折率検出器（RI検出器）またはUV検出器を用いることが好ましい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出する。検量線測定用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0121】

（ワックス軟化点）

示差走査熱量計（DSC-200：セイコー電子社製）を用い、測定する試料 10mg を精密に秤量して、これをアルミニウムパンに入れ、リファレンスとしてアルミナをアルミニウムパンに入れたものを用い、昇温速度 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ で常温から 200°C まで昇温させた後、これを冷却し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $20^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ の間で測定を行ない、メイン吸熱ピークの温度を軟化点とした。

【図面の簡単な説明】**【0122】**

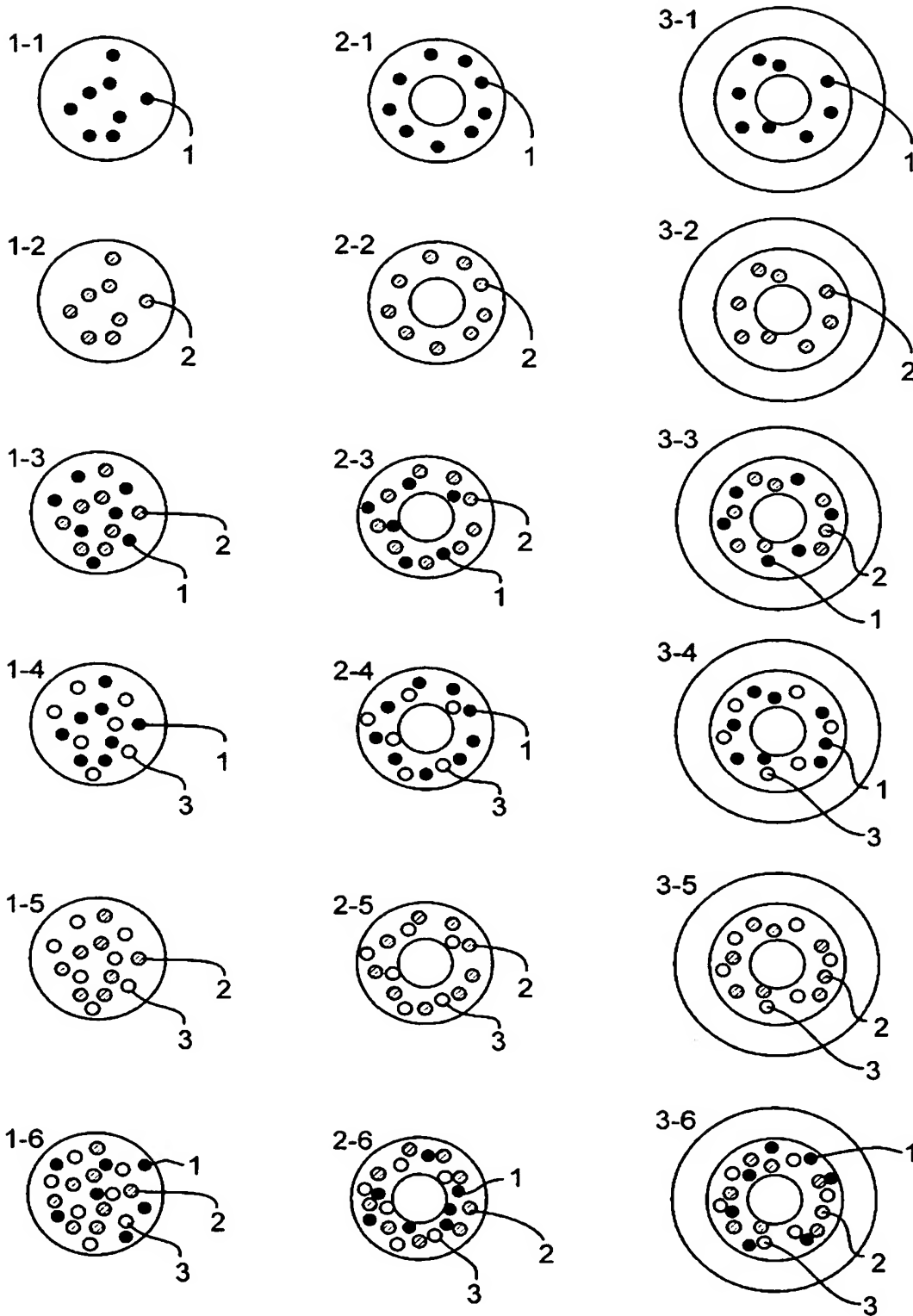
【図1】本発明のトナーを構成する樹脂粒子の概略断面図である。

【図2】比較例で使用された樹脂粒子の概略断面図である。

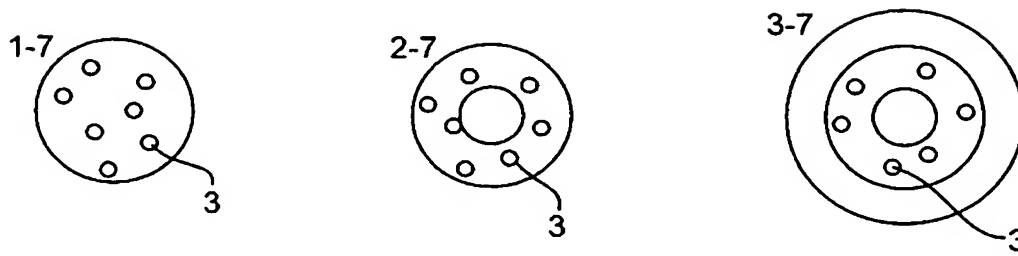
【符号の説明】**【0123】**

1：着色剤、2：帯電制御剤、3：ワックス。

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ミニエマルション重合法によって着色剤粒子または帯電制御剤粒子の少なくとも一方を含有させたトナー用樹脂粒子。着色剤粒子を平均分散粒径 2 0 0 n m 以下で含有するトナー。帯電制御剤粒子を平均分散粒径 3 0 0 n m 以下で含有するトナー。

【解決手段】 比較的低付着量でも十分な画像濃度を確保でき、かつ／または環境変動に対する帯電安定性に優れたトナーおよび該トナーを形成可能な樹脂粒子を提供すること。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 5 1 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 0 7 9]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 0 日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル
氏 名 ミノルタ株式会社